

①日本国特許庁  
公開特許公報

①特許出願公開  
昭53-27483

②Int. Cl.<sup>2</sup>  
G 01 N 21/00  
G 01 J 3/44

識別記号

③日本分類  
113 A 31  
113 D 4

④内査査番号  
7458-23  
6807-49

⑤公開 昭和53年(1978)3月14日  
発明の数 1  
査査請求 未請求

(全4頁)

⑥材料構造の評価法

⑦特 権 昭51-101657

⑧出 願 昭51(1976)8月27日

⑨発明者 鳩田寿一

国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番  
地 株式会社日立製作所中央研  
究所内

同

小林啓介

国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番  
地 株式会社日立製作所中央研  
究所内

⑩発明者 片山良史

国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番  
地 株式会社日立製作所中央研  
究所内

同

小松原毅一

国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番  
地 株式会社日立製作所中央研  
究所内

⑪出願人 株式会社日立製作所

東京都千代田区丸の内一丁目5  
番1号

⑫代理人 弁理士 寺田利幸

明細書

発明の名称 材料構造の評価法

特許請求の範囲

材料のラマン散乱スペクトル中の1または2以上のスペクトル帯に注目し、その半価幅、またはスペクトルピークの $\frac{1}{2}$ その部分の散乱強度が該材料の結晶性が悪くなるにしたがつて増加することを利用して該材料の結晶性を測定することを特とする材料構造の評価法。

発明の詳細な説明

本発明はSiその他の材料の結晶性、主として多結晶の性質をラマンスペクトルの形状から評価する方法を提供するものであり、特に該材料の構造が非晶質、多結晶、单結晶と広範囲に変化ないしは存在する場合に特に有効な方法に関するものである。

例えばSi薄膜をシリコン(SiH<sub>4</sub>)の熱分解によって石英板上に成長する場合600°C以下で成長、または成長後処理した場合は非晶質となり、700°C以上では多結晶となる。この電子は電子

毎回折像で観測出来るが試料を真空中に入れる必要があるので衛便でない。しかも多結晶の場合結晶の粒がある程度そろうと回折像にスポットが現われ、結晶性についての定量的な評価が困難である。この点ラマン分光法を用いれば真空は不要であり、Siの様に結晶形が立方晶の場合にはラマン散乱に異方性が無いので結晶方位を考慮する必要が無く、簡便に使用出来る。加えて不純物や格子欠陥に起因するラマン散乱が観測出来る場合には不純物等の同定が出来る可能性もある。この様に本発明の方針を用いれば非晶質から多結晶、单結晶にわたる広範囲の材料構造を簡便に評価出来る。次にラマン散乱は材料中の格子運動等による光の非弹性散乱であり、その散乱の前後でニカルギーと運動量が保存する必要がある。第1回は結晶中に於ける格子運動の示散関係を略記したものである。ブリアンゾーン端の波数 $\omega$ は $\sim 10^3$ cm<sup>-1</sup>程度であるのに對し、光の波数 $\lambda$ は可視光近傍を考えると $\sim 10^3$ cm<sup>-1</sup>程度であるからラマン散乱過程によつて散乱される電子運動は次の

930 近傍のモードのみであることが分かる。一次のラマン散乱強度を考えると第2図に示すとく930 近傍の格子運動の放出、次に對応して入射たニネルギーの伝ニネルギー割合に非晶質ニネルギー間に散乱光が現われる。これらを過度にストークス側、アンチストークス側と呼んでいる。これらの散乱光の波数と入射光の波数の差は士10Kとなる。ラマンスペクトルは通常1Kに対してその散乱強度を示す。

今多晶質中のラマン散乱を考える。粒度が小さくさつくると(粒度をDとする)  $2\pi/D$  周波の波数の不確定が出てくる。各結晶質中の分散関係は第1図と変わらぬと考えて良いからラマンスペクトルには上述の波数のだけによつて変化するとして良い。普通固体中の格子運動の分散関係は第1図に示した様に光学分析では波数が大きくなるとニネルギーは下がる。そのため前述の波数の不確定さの増加はラマンビーグより1Kの小さい側の散乱強度の増加として観測されることになる。

ルの変化の割合は少ないのが普通である。そのため評価を利用するには有利でないことが多い。

本発明の特徴および効果は下記の実施例から明らかとなるであろう。

#### 実施例 1

本発明を用いて、Si 単晶の構造の評価を行う方法を述べるラマンスペクトルを得るために入射光としてこゝではKr イオンレーザーの6428Åの波長の単色光を用いた。この波長はSi 単晶のバンドギャップより大きなニネルギーに対応するのでこの光のSi 中への侵入距離は单結晶の場合で約10 μm位の大きさであり、非晶質ではさらに大きくなつて1000 μm程度となる。このことは測定試料の測定にはかえつて好都合である。その反射光と背景の相互作用距離がそれだけ遙かであるから測定器は高感度を要求される。本実施例で用いた測定装置は出力100 mWのKr イオンレーザーを光源とし、ダブルモノクロメータで試料上にのラマン散乱光を分離し、光電子増倍管を用いた光子計数方式の光検出器および記録計で検出、

第3図はSi について非晶質から多晶質、单結晶までの波数についての一次のラマンスペクトルの半その表示を示す。図を見れば明らかに非晶質を除く波数ではビーグより1Kの大きい側に单結晶の強度が一一致してあり、第1図の分散関係でK=0でニネルギーが最高となることを示している。第3図に示すとく多晶質の場合は波数温度が低下するにつれて1Kの小さい側の散乱強度が高くなつてゐる。これは上述の波数の不確定の増加によつて、より大きな波数領域まで散乱が可能となることを意味し、このことは分散関係から明らかとなるとく1Kの小さい側の散乱強度が高くなることと対応している。この様に前もつて分散関係を調べておけば、单結晶粒度を測定出来ることとなる。上記説明は一次のラマン散乱について述べたが二次以上のラマン散乱スペクトルについても同様に利用出来る。しかし、2次のラマン散乱では波数、ニネルギー共その保存則が散乱に與与する格子運動の合計について成立すれば良いので、波数の不確定によるスペクト

記録する。

本評価法の有効性を明らかにするための試料として約1 μmのSi 単晶を石英板上にシラン(SiH<sub>4</sub>)の熱分散法によつて被覆したもの用いた。この場合被覆層の表面温度によつてSi 単晶の構造が変化する。第3図はこれらの試料のラマンスペクトルの主要部分である。結晶状態のSi はダイヤモンド型の結晶構造を持ち、完全共有結合結晶であるから一次のラマン活性な格子運動は横型および横型光学モードであり、両者は対応している。そのため観測される一次のラマンスペクトルはたゞ一つのビーグを与えることとなる。そのビーグが第3図の525 cm<sup>-1</sup>に現われている。第1図の分散関係で言うと930の光学モードの格子運動を放出する過程に対応する。

第3図から明らかとなるとく600度以上の表面温度で被覆した場合、一次のラマンスペクトルビーグの高さ1K 減は表面温度で依らず、单結晶の場合と一致している。一万1Kの小さい側はその散乱強度が表面温度の上昇と共に減少し、单結晶の

等に近く。これらの事実は第1図の分散関係から次の点に君臨する。Si表面の表面強度が下がると多結晶粒径が小さくなる。そのため又等に対するラマン散乱の遮光率がゆるくなり、大きな反応の強度も見え可視となる。しかし分散関係から明らかたごとく $\lambda = 0$ の強度が最も弱いから反応に対する遮光率がややくなつても $\lambda \neq 0$ の大きい弱の表面強度はほとんど変化しない。しかし $\lambda \neq 0$ の小さい弱の表面強度は表面強度の低下と共に増加することとなる。表面強度がさらに低くなり $\lambda = 0$ で以下になるとピークの位置そのものが変化し歪曲して見える。これは分散関係そのものが変化したと考えるべきである。電子顕微鏡の実験によれば (N. Nagashima & N. Kubo: JJAP 14 1105 (1975))  $\lambda = 0$  以下では非晶質であることがわかつており、図中のスペクトルは非晶質 Si の分散関係に対応していると考えよい。この様にして本実施例ではラマン散乱強度を 2 種の点をつた反応 (例えば $3.25 \text{ cm}^{-1}$  と $5.00 \text{ cm}^{-1}$ ) で測定し、その比を求めることにて上

り、結晶性の良否を評価することが出来る。

第4図は透過形電子顕微鏡像から測定した多結晶 Si 薄膜の平均粒径と同一試料のラマンスペクトルの測定から求めた $\lambda = 0$ が $3.25 \text{ cm}^{-1}$  および $5.00 \text{ cm}^{-1}$  におけるラマン散乱強度比の関係を示したものである。またスペクトルビーグの位置も並列に示して示す。またこの点を関係を求めておけばラマン散乱強度比を測定するだけで平均粒径を求めることが出来る。

また非晶質と多結晶の明確な定義は無いが、通常電子顕微鏡ではややたリンクパターンが異なる状態を非晶質と呼ぶと、第4図では平均粒径 $3.0 \mu$ の試料は非晶質であることがわかつている。この事実に対応してラマンビーグが $\lambda \neq 0$ の小さい弱につれるから、このビーグシフトを測定することにより非晶質と多結晶の判定も出来ると言ふ等式をも併せ持つ方法である。

以下、本発明の測定法の要點をまとめると次の様になる。

#### (1) 材料のラマン散乱スペクトル中の $\lambda = 0$ または $2$

マントラマン散乱スペクトルから Si 薄膜中の平均結晶粒径が求めることを説明する點である。

代理人 井上士 淳司

以上のスペクトル等に注目しその半値巾、またはスペクトルビーグの $\lambda \neq 0$ の部分の散乱強度が該材料の結晶性が悪くなるにしたがつて増加することを利用して該材料の結晶性を簡便に測定する材料構造の評価法。

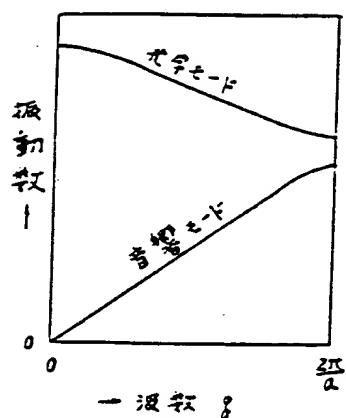
(2) (1)の評価法において、特に表面強度が大きい一次のラマンスペクトル等の低反応シフト側の散乱強度が等々欠落その他の不規則性によつて増加することを利用した該材料の結晶性の評価法。

(3) (2)の評価法において被評価材料のラマンスペクトルが非晶質と結晶質で大きく異なること、特に一次のラマンスペクトルが非晶質であると低反応シフト側にずれることを利用した非晶質と結晶質の判別法。

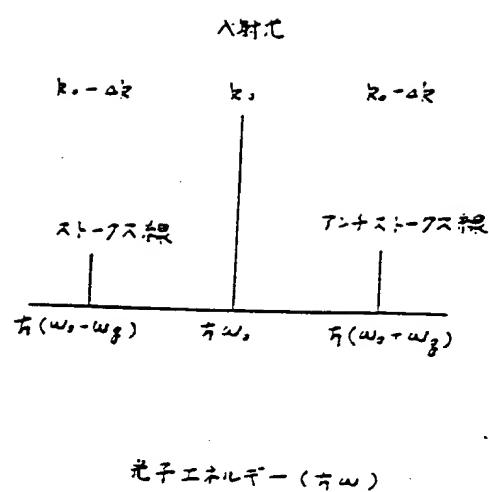
#### 図面の構成を説明

第1図結晶材料での電子運動の分散関係を説明する図、第2図は一次のラマン散乱過程を説明する図、第3図はシラン (SiH<sub>4</sub>) の分子構によつて Si 薄膜を製作する際の表面強度の変化に対するラマンスペクトルの変化を示す図、第4図はラ

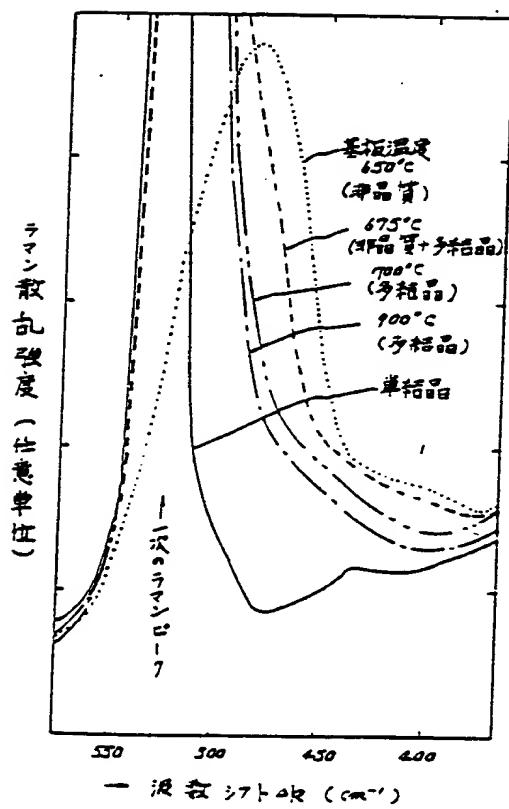
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図

